

05.08.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同様に記載されている。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月 6日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特願 2 0 0 2 - 2 2 9 0 3 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 2 9 0 3 5 ]

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 2 9 0 3 5 ]

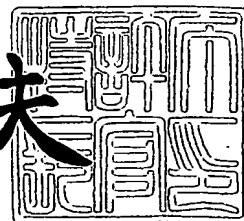
出 願 人  
Applicant(s): 日本板硝子株式会社

**PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)**

2003年 9月 4日

**特許庁長官**  
**Commissioner,**  
**Japan Patent Office**

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 T102084300

【提出日】 平成14年 8月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A61N 2/00

【発明の名称】 強磁性微粒子発熱体の製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 堂見 新二郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 斉藤 靖弘

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区住吉台 4 1 - 1 - 8 0 7

【氏名】 出来 成人

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107308

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区豊崎 5 丁目 8 番 1 号

【弁理士】

【氏名又は名称】 北村 修一郎

【電話番号】 06-6374-1221

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114959

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区豊崎5丁目8番1号

【弁理士】

【氏名又は名称】 山▲崎▼ 徹也

【電話番号】 06-6374-1221

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049700

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013531

【包括委任状番号】 0003452

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強磁性微粒子発熱体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析出処理を行い、その水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行って、前記核微粒子の外側を前記強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体とする強磁性微粒子発熱体の製造方法であって、

前記析出処理時に、フッ化水素と反応する反応開始剤を、前記処理水溶液に添加する強磁性微粒子発熱体の製造方法。

【請求項 2】 前記反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、その処理水溶液中の鉄に対するフッ素のモル濃度比 (X) とが、 $\text{pH} \leq 3.5$  かつ  $X \leq 4$  の関係を満たすようにする請求項 1 記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

【請求項 3】 前記反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、前記反応開始剤の添加後における処理水溶液の鉄のモル濃度 (Y) とが、

$3.5 < \text{pH} < 6$  かつ  $0.001 \leq Y \leq 0.5$  の関係を満たすようにする請求項 1 記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

【請求項 4】 前記処理水溶液が、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{FeF}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{F}_5$ 、 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeF}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeBr}_2$ 、 $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeBr}_3$ 、 $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeI}_2$ 、 $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、Fe から選ばれる 1 種または 2 種以上の鉄塩を鉄原料として溶解させたものである請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

【請求項 5】 前記鉄原料をフッ化水素酸に溶解させて、前記処理水溶液とする請求項 4 記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

【請求項6】 前記鉄原料をフッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合液に溶解させて、前記処理水溶液とする請求項4記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

【請求項7】 前記反応開始剤が、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ から選ばれる1種または2種以上の添加剤である請求項1～6の何れか1項に記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

【請求項8】 前記反応開始剤が、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ である請求項7記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

【請求項9】 前記後処理が、不活性雰囲気または還元雰囲気での加熱にて、前記強磁性体層をマグネタイト層とする請求項1～8の何れか1項に記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、強磁性微粒子発熱体の製造方法に関し、さらに詳しくは、フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析出処理を行い、その水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行って、前記核微粒子の外側を前記強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体とする強磁性微粒子発熱体の製造方法に関する。

#### 【0002】

#### 【従来の技術】

この種の強磁性微粒子発熱体は、磁場の下に置くと、磁気ヒステリシス損により発熱するという発熱特性を有することから、近年注目されており、例えば、その発熱特性を利用して、癌の温熱治療に用いることが考えられている。この癌の温熱治療とは、強磁性微粒子発熱体をカテーテル等により体内に入れ、強磁性微粒子発熱体が埋入された部分を交流磁場に置き、強磁性微粒子発熱体の磁気ヒステリシス損による発熱を利用して、腫瘍部分を局所的に加温することで、癌細胞のみを死滅させるものである。

## 【0003】

ところで、このような強磁性微粒子発熱体を製造するにあたっては、簡便に多量の強磁性微粒子発熱体を製造できることから、次のような処理にて製造することが提案されている。

## 【0004】

まず、フッ素及び鉄を含む処理水溶液（例えば、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を飽和濃度だけ含む $\text{HF}$ 水溶液）を準備し、単に、その処理水溶液に核微粒子を浸漬させるなどして、処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析出処理を行う。そして、その水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行うことで、前記核微粒子の外側を前記強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体を得るのである。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した従来の技術によれば、前記析出処理において、単に、フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させるだけなので、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて、核微粒子のまわりに水酸化鉄層を形成するのに24日程度要する。

## 【0006】

そこで、本発明の目的は、より少ない日数で強磁性微粒子発熱体を製造できるようにするところにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明の特徴手段は、フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析出処理を行い、その水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行って、前記核微粒子の外側を前記強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体とする強磁性微粒子発熱体の製造方法であって、

前記析出処理時に、フッ化水素と反応する反応開始剤を、前記処理水溶液に添加するところにある。

## 【0008】

## 〔作用効果〕

フッ素及び鉄を含む処理水溶液では、下記の化1に示す平衡状態が成立しており、下記の化2による反応によって、核微粒子のまわりに水酸化鉄が析出されて、水酸化鉄層が形成されるものと考えられる。

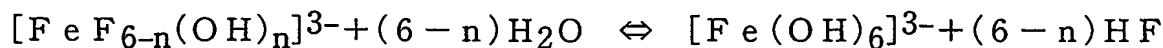
つまり、化1中、 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ は非常に不安定な錯イオンであり、処理水溶液と核微粒子とが接触されることで、化2に示すように、 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ がすぐに脱水縮合反応を起こして $\beta\text{-FeOOH}$ (水酸化鉄)となり、前記核微粒子のまわりに $\beta\text{-FeOOH}$ が析出され、その層が形成されるのである。

そこで、フッ化水素と反応する反応開始剤を、前記処理水溶液に添加することで、化1の反応の平衡状態を右側に移行させ、 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ の存在する割合を意図的に増やすことで、効率的に、化2の反応により前記核微粒子のまわりに $\beta\text{-FeOOH}$ を析出させ、その層を形成することができるのである。

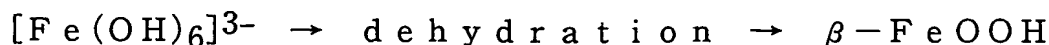
従って、より少ない日数で強磁性微粒子発熱体を製造できるようになる。このため、従来に比べると効率的に厚みの大きい水酸化鉄層を形成でき、その水酸化鉄層から加熱により変化させる強磁性体層の厚みが大きいものを効率的に得ることができるので、より多くの発熱量を期待できる強磁性微粒子発熱体を、より効率的に製造することができる。

## 【0009】

## 【化1】



## 【化2】



## 【0010】

請求項2記載の発明の特徴手段は、上記請求項1の特徴手段に加えて、前記反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度(pH)と、その処理水溶液中の鉄に対するフッ素のモル濃度比(X)とが、

pH ≤ 3.5かつX ≤ 4の関係を満たすようにするところにあり、

請求項3記載の発明の特徴手段は、上記請求項1の特徴手段に加えて、前記反

応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、前記反応開始剤の添加後における処理水溶液の鉄のモル濃度 (Y) とが、

3.5 < pH < 6 かつ  $0.001 \leq Y \leq 0.5$  の関係を満たすようにするところにある。

#### 【0011】

##### 〔作用効果〕

このような関係を満たすようにすると、後の実施例にて示すように、短期間で、所定量の水酸化鉄層を確実に形成させることができ、有利である。

#### 【0012】

つまり、 $pH \leq 3.5$  のときには、 $X > 4$  であると、処理水溶液中のフッ素の濃度が高すぎることから、前記反応開始剤を大量に添加しても、化1の反応の平衡状態を右側に移行させ、 $[Fe(OH)_6]^{3-}$  の存在する割合を効率的に増やすことが困難である。このため、 $pH \leq 3.5$  かつ  $X \leq 4$  の関係を満たすようにするとよい。

#### 【0013】

一方、 $Y > 0.5$  や、 $pH \geq 6$  のときには、化1における  $[FeF_{6-n}(OH)_n]^{3-}$  が非常に不安定となり、微小な温度変化や濃度変化などの外部刺激によって、反応開始剤を添加せずとも自ずと化1の反応の平衡状態が右側に移行し、水酸化鉄が大量に析出してしまい、その析出を制御できない。また、 $Y < 0.001$  では、前記反応開始剤添加後の処理水溶液中の鉄の濃度が低すぎ、十分な量の水酸化鉄の析出がおこらない。このため、3.5 < pH < 6 かつ  $0.001 \leq Y \leq 0.5$  の関係を満たすようにするとよい。

#### 【0014】

請求項4記載の発明の特徴手段は、上記請求項1～3の何れかの特徴手段に加えて、前記処理水溶液が、 $FeF_3$ 、 $FeF_2$ 、 $Fe_2F_5$ 、 $FeF_3 \cdot 3H_2O$ 、 $FeF_3 \cdot 4.5H_2O$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FeBr_2$ 、 $FeBr_2 \cdot 6H_2O$ 、 $FeBr_3$ 、 $FeBr_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FeI_2$ 、 $FeI_2 \cdot 4H_2O$ 、 $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe(OH)_2$ 、 $FeOOH$ 、 $FeSO_4$ ・



$7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}$ から選ばれる1種または2種以上の鉄塩を鉄原料として溶解させたものであるところにある。

【0015】

〔作用効果〕

上記の鉄塩は何れも適度な水溶性を有し、溶媒に溶解させて処理水溶液としたときに、フッ素と鉄とがイオン状態で共存するようなものとなるため、本発明における鉄原料として好適に用いることができる。

【0016】

請求項5記載の発明の特徴手段は、上記請求項4の特徴手段に加えて、前記鉄原料をフッ化水素酸に溶解させて、前記処理水溶液とするところにある。

【0017】

〔作用効果〕

フッ化水素酸であれば、請求項4記載の鉄原料が容易に溶解するため、処理水溶液中の鉄濃度の調整が容易となる。

【0018】

請求項6記載の発明の特徴手段は、上記請求項4の特徴手段に加えて、前記鉄原料をフッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合液に溶解させて、前記処理水溶液とするところにある。

【0019】

〔作用効果〕

フッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合液であれば、請求項4記載の鉄原料が容易に溶解するため、処理水溶液中の鉄濃度の調整が容易となるばかりか、そのフッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合比を変えることで、容易に処理水溶液のpH調整を行うことができ、水酸化鉄の析出量を制御し易い。

【0020】

請求項7記載の発明の特徴手段は、上記請求項1～6の特徴手段に加えて、前記反応開始剤が、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2$

O<sub>3</sub>、MgOから選ばれる1種または2種以上の添加剤であるところにある。

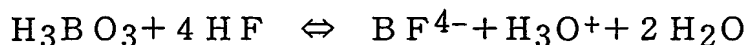
【0021】

〔作用効果〕

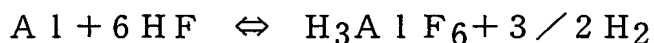
このような反応開始剤であれば、いずれのものでも処理水溶液中のフッ化水素と反応して、安定なフルオロ錯化合物やフッ化物を生成するため、水酸化鉄の析出が阻害されることなく、効率的に水酸化鉄層が形成される。

尚、反応開始剤とフッ化水素との反応の一例を化3および化4に示すが、化3は反応開始剤にH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>（ホウ酸）を用いたとき、化4は反応開始剤にAl（アルミニウム）を用いたときの反応である。

【化3】



【化4】



【0022】

請求項8記載の発明の特徴手段は、上記請求項7記載の前記反応開始剤が、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>であるところにある。

【0023】

〔作用効果〕

反応開始剤がH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>であれば、継続的に安定して水酸化鉄層を析出させることができると共に、水酸化鉄以外の不純物が析出することがないので、好適である。

【0024】

請求項9記載の発明の特徴手段は、上記請求項1～8の何れかに記載の特徴手段に加えて、前記後処理が、不活性雰囲気または還元雰囲気での加熱にて、前記強磁性体層をマグネタイト層とするところにある。

【0025】

〔作用効果〕

不活性雰囲気又は還元雰囲気にて加熱することで、確実に、水酸化鉄層から変化する強磁性体層をマグネタイト層とすることができ、好適である。

## 【0026】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明の効果を確認するための具体的な実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0027】

## (実施例)

以下のようにして、フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて析出処理を行い、試料1～7、試料11～13を作製した。

$\text{FeF}_3$ 、 $\text{HF}$ 水溶液、 $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液、水を所定の割合にて混合し、試料1～7、試料11～13各々について、表1に示す $\text{Fe}$ 濃度・ $\text{HF}$ 濃度・ $\text{NH}_4\text{F}$ 濃度を有する処理水溶液を用いた。

## 【0028】

【表1】

	Fe濃度 (mol/l)	HF濃度 (mol/l)	$\text{NH}_4\text{F}$ 濃度 (mol/l)
試料1	0.089	0.0083	0
試料2	0.089	0.0008	0
試料3	1.000	1.0000	1
試料4	0.300	1.0000	1
試料5	0.100	1.0000	1
試料6	0.150	0.0083	0
試料7	0.250	0.0167	0
試料11	0.089	0.5000	0
試料12	0.100	2.0000	0
試料13	1.000	1.0000	1

## 【0029】

そして、核微粒子の一例として、平均粒径が約 $12\mu\text{m}$ である球状のシリカ微粒子 $0.3\text{g}$ を用い、次のようにして析出処理を行った。シリカ微粒子を処理水溶液に入れ、スターラーで30分間攪拌した後、反応開始剤として、 $0.5\text{mol/l}$ の $\text{H}_3\text{BO}_3$ 濃度のホウ酸水溶液を添加した。尚、反応開始剤としてのホウ酸水溶液は、表2に示す割合にて処理水溶液に添加した。

つまり、試料1, 2, 6, 7, 11, 12については、反応開始剤の添加前には処理水溶液が、表3に示すような $\text{pH}$ 及び鉄に対するフッ素のモル濃度比(つ

まり、 $[\text{フッ素のモル濃度}] / [\text{鉄のモル濃度}]$  ) となるように、 $\text{FeF}_3$ ,  $\text{HF}$  の割合を調整した。尚、各試料についての反応開始剤の添加後の鉄のモル濃度は、表 3 に示す値であった。

一方、試料 3～5 および試料 13 については、反応開始剤の添加前に、処理水溶液では表 4 に示すような pH の調整を行うと共に、反応開始剤添加後に、処理水溶液中の鉄の濃度 ( $\text{Fe}$  濃度) を、表 4 に示す値となるように、処理水溶液とホウ酸水溶液の割合を調整した。尚、各試料について反応開始剤の添加前の  $[\text{フッ素のモル濃度}] / [\text{鉄のモル濃度}]$  は、表 4 に示す値であった。

尚、いずれのときも反応開始剤添加後は、処理水溶液の温度を  $30^\circ\text{C}$  に保ち、約 16 時間攪拌を行い、16 時間後、遠心分離装置にて処理水溶液から、シリカ微粒子のまわりに水酸化鉄層を析出させたものを分離した。

【0030】

【表 2】

	処理水溶液 (ml)	ホウ酸水溶液(反応開始剤) (ml)
試料1	50	50
試料2	90	10
試料3	30	70
試料4	30	70
試料5	15	80
試料6	100	5
試料7	100	15
試料11	40	20
試料12	10	80
試料13	100	80

【0031】

【表 3】

	反応開始剤の添加前		反応開始剤の添加後の	日数
	pH	$X([\text{フッ素のモル濃度}]/[\text{鉄のモル濃度}])$	鉄のモル濃度	
試料1	2.77	3.09	0.045	20日
試料2	3.25	3.01	0.080	20日
試料6	2.50	3.07	0.143	12日
試料7	2.40	3.06	0.217	12日
試料11	1.65	8.70	0.059	—
試料12	3.18	23.0	0.011	—

【0032】

【表 4】

	反応開始剤の添加前		反応開始剤の添加後	日数
	pH	[フッ素のモル濃度]/[鉄のモル濃度]	Y(鉄のモル濃度)	
試料3	3.77	5.0	0.300	15日
試料4	4.50	9.7	0.090	20日
試料5	4.78	23	0.016	12日
試料13	3.77	5.0	0.556	—

## 【0033】

このような工程を1日に1回行い、シリカ微粒子のまわりの水酸化鉄層が6.5  $\mu\text{m}$ 厚になるまで、当該工程を繰り返し行ったが、要した回数を日数として表3, 4に示してある。尚、水酸化鉄層が $\beta\text{-FeOOH}$ であることをXRD (X線回折法)により確認し、また、その水酸化鉄層の厚みは、SEM (走査型電子顕微鏡)により確認した。

## 【0034】

表3の試料1, 2, 6, 7からわかるように、反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、その処理水溶液中の鉄に対するフッ素のモル濃度比 (X) とが、 $\text{pH} \leq 3.5$  かつ  $X \leq 4$  の関係を満たすようにすると短期間で全体に均一な厚みの水酸化鉄層を有するものを得られた。これに対して、表3の試料11, 12に例示するように、反応開始剤の添加前における処理水溶液が $\text{pH} \leq 3.5$ でも、 $X > 4$ では、反応開始剤を添加しても水酸化鉄層が形成されなかった。

## 【0035】

一方、表4の試料3, 4, 5からわかるように、前記反応開始剤の添加前における処理水溶液のpHと、前記反応開始剤の添加後における処理水溶液の鉄のモル濃度 (Y) とが、 $3.5 < \text{pH} < 6$  かつ  $0.001 \leq Y \leq 0.5$  の関係を満たすようにすると、短期間で全体に均一な厚みの水酸化鉄層を有するものを得られた。これに対して、表4の試料13に例示するように、反応開始剤の添加前における処理水溶液が $3.5 < \text{pH} < 6$ でも、反応開始剤添加後の処理水溶液中のX (鉄のモル濃度) が0.5を越えると、水酸化鉄層が形成されなかった。

## 【0036】

そして、試料1~7はいずれも、析出処理後に、 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2$ の混合ガスの還元

雰囲気下で、650℃で1h加熱して放冷させることにより、水酸化鉄層をマグネタイト層に変化させ、シリカ微粒子の外側をマグネタイト層で被覆させた強磁性微粒子発熱体を得ることができた。

#### 【0037】

尚、別途、比較例として反応開始剤を用いずに、析出処理を行う従来の方法で作製した。従来法の一例として、前記シリカ微粒子0.3gを、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を飽和濃度だけ含む30℃の1%HF溶液600ml中に浸漬し攪拌させて、シリカ微粒子のまわりに析出される水酸化鉄層が6.5μm厚になるまでには、24日間浸漬させる必要があった。

#### 【0038】

##### 〔別実施形態〕

以下に他の実施形態を説明する。

〈1〉 処理水溶液は、先に説明した $\text{FeF}_3$ に限らず、例えば、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{FeF}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{F}_5$ 、 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeF}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeBr}_2$ 、 $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeBr}_3$ 、 $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeI}_2$ 、 $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}$ から選ばれる1種または2種以上の鉄塩を鉄原料として溶解させたものであれば、溶媒に溶解させて処理水溶液としたときに、フッ素と鉄とがイオン状態で共存するようなものとなるため、本発明における鉄原料として好適に用いることができる。

#### 【0039】

〈2〉 また、処理水溶液は、先に説明したように、鉄原料を、フッ化水素酸に又はフッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合液に溶解させてなるものに限らず、例えば、水等その他各種溶媒に $\text{FeF}_3$ や $\text{FeF}_2$ や $\text{FeF}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 等を溶解させて、フッ素及び鉄を含む処理水溶液としてもよい。

#### 【0040】

〈3〉 反応開始剤は先に説明した $\text{H}_3\text{BO}_3$ に限らず、フッ化水素と反応するも

のであれば如何なるものでもよい。例えば、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ から選ばれる1種または2種以上の添加剤を用いれば、いずれのものでも処理水溶液中のフッ化水素と反応して、安定なフルオロ錯化合物やフッ化物を生成するため、水酸化鉄の析出が阻害されることなく、効率的に水酸化鉄層が形成され、好適である。

#### 【0041】

〈4〉 因みに、析出処理時に、核微粒子を分散させながら行くと、より均一に各核微粒子のまわりに水酸化鉄層を形成することができ好ましい。分散にあたっては、処理水溶液を攪拌したり、振とう機により振とうさせたり、または、その他の各種分散手段（超音波分散や機械的分散等のホモジナイザー）を用いればよい。

#### 【0042】

〈5〉 尚、後処理では、水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させればよく、先に例示したように、不活性雰囲気または還元雰囲気での加熱にて、水酸化鉄層から前記強磁性体層をマグネタイト層とするものに限らず、例えば、酸化雰囲気での加熱にて前記強磁性体層を $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層としたり、またフェライト層としてもよい。

#### 【0043】

〈6〉 また、核微粒子は、球状のほか円形や角形などいかなる形状であっても、水酸化鉄層の析出にともない、表面エネルギーの最も小さい球状に自然に変化していくので問題とならないが、殊に、核微粒子が球状やほぼ球状のものであれば、強磁性微粒子発熱体の径が自ずと揃い易く、その後、分級する必要をなくすことができ、有利である。殊に、平均直径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の真球で、その変動係数が15%以下であるものを用いると、水酸化鉄層形成後の粒径を均一に揃え、均一な粒径の強磁性微粒子を得ることができ、特に好ましい。このような条件を満たす核微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）や二酸化チタンなどからなるものがあげられる。その中でも、二酸化珪素（シリカ）微粒子は、珪酸ソーダの水溶液を中和反応させる液相析出反応やテトラエトキシシランを出発原料とす

るゾルゲル法などの方法によって、均一な粒径のものを容易に得ることができるので、好適に用いることができる。

尚、核微粒子は、水酸化鉄を析出させる処理水溶液中で分散性や化学的な安定性に優れるものであれば如何なるものも用いることができ、例えば、強磁性を有する材料からなるものであれば、核微粒子からも磁気ヒステリシス損による発熱を期待することができる。

そして、析出処理では、核微粒子を処理水溶液中に浸漬させる形態に限らず、処理水溶液と核微粒子とを接触させればよく、例えば、処理水溶液を核微粒子上に流動させたり、処理水溶液を核微粒子に噴霧する形態などを採用してもよい。

#### 【 0 0 4 4 】

〈 7 〉 尚、本発明により製造した強磁性微粒子発熱体は、温熱治療に限らず、磁気ヒステリシス損により発熱するという発熱特性を利用して、各種用途に適用してもよいのはいうまでもない。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より少ない日数で強磁性微粒子発熱体を製造できるようにする。

【解決手段】 フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析出処理を行い、その水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行って、前記核微粒子の外側を前記強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体とするのに、前記析出処理時に、フッ化水素と反応する反応開始剤を、前記処理水溶液に添加する。

【選択図】 なし

特願2002-229035

出願人履歴情報

識別番号

[000004008]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
氏 名 日本板硝子株式会社
2. 変更年月日 2000年12月14日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号  
氏 名 日本板硝子株式会社